

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-506107

(P2002-506107A)

(43) 公表日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-535703(P2000-535703)
(86) (22) 出願日 平成11年2月27日 (1999.2.27)
(85) 翻訳文提出日 平成12年9月12日 (2000.9.12)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 1 2 9 1
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 6 3 3 1
(87) 国際公開日 平成11年9月16日 (1999.9.16)
(31) 優先権主張番号 1 9 8 1 0 6 5 9 . 9
(32) 優先日 平成10年3月12日 (1998.3.12)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C N, J P, K R, P L, S G, U S

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, デー-67056 ルート
ビヒシャフェン (番地なし)
(72) 発明者 エベルレ, ヴォルフガング
ドイツ, D-67071、ルートヴィッヒスハ
ーフェン、マクデブルガー、シュトラ
ーセ, 104
(72) 発明者 リーガー, ベーター
ドイツ, D-68259、マンハイム、クロイ
トハイマー、シュトラーセ, 80
(74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有核ポリオキシメチレン成形用組成物

(57) 【要約】

熱可塑性成形用組成物は、A) ポリオキシメチレンホモ
ポリマーまたはコポリマー 20～99.9質量%、B)
C) とは異なる核剤 0.0001～1.0質量%、C)
メラミン-ホルムアルデヒド縮合体 0.001～5質量
%、およびD) 他の添加剤 0～70質量%を含有し、か
つ成分A)～D)の質量%の合計は、常に100%であ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A) ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマー 20～99.9 質量%、

B) C) とは異なる核剤 0.0001～1.0 質量%、

C) メラミン-ホルムアルデヒド縮合体 0.001～5 質量%および

D) 他の添加剤 0～70 質量%

を含有し、かつ成分 A)～D) の質量%の合計は、常に 100%であることを特徴とする熱可塑性成形用組成物。

【請求項 2】 成分 B) がタルクであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 3】 成分 B) の 100%が 20 μ m 未満の粒径を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 4】 成分 C) がモル比 1.2 : 1～10 : 1 のホルムアルデヒドとメラミンとの微粒状の橋架けされた水不溶性沈殿重縮合体から構成されていることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 5】 添加剤 D) として立体障害フェノール 0.005～2 質量%もしくはポリアミド 0.001～1 質量%またはこれらの混合物を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 6】 成分 D) がフェノール性ヒドロキシル基に対してオルト位に 1 個以下の立体障害を受けた基を有する立体障害フェノールであることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形用組成物の、繊維、フィルムまたは成形品を製造用としての使用法。

【請求項 8】 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形用組成物から得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、

A) ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマー 20～99.9 質量%

、

B) C) とは異なる核剤 0.0001～1.0 質量%、

C) メラミン-ホルムアルデヒド縮合体 0.001～5 質量%、および

D) 他の添加剤 0～70 質量%

を含有し、かつ成分 A)～D) の質量%の合計は、常に 100%であることを特徴とする、熱可塑性成形用組成物に関する。

【0002】

さらに本発明は、新規成形用組成物の成形品製造用としての使用法、および得られる成形品に関する。

【0003】

ドイツ特許出願公開第 2540207 号公報の記載から、メラミン-ホルムアルデヒド縮合体は、酸化防止剤と組み合わせて使用されることができ、POM 成形用組成物の熱安定性および核形成を改善することが公知である。

【0004】

また、ドイツ特許出願公開第 1247645 号公報およびドイツ特許出願公開第 1940132 号公報の記載から、POM 球晶の寸法を制御する目的でタルクを核剤としての POM 中に配合することができることも公知である。結果は、成形品の結晶構造の均一性を改善し、かつ増大させる。

【0005】

公知の成形用組成物は、例えば射出成形における加工速度の点で欠点を有している（ポリオキシメチレンは、結晶傾向を殆んど有しない）。

【0006】

本発明の目的は、POM 成形用組成物を種々の加工方法（例えば、射出成形）によってより簡単でより迅速に加工することができるように、POM 成形用組成物の結晶速度を増加させることにある。

【 0 0 0 7 】

この目的は、冒頭に定義された成形用組成物により達成されることが見い出された。好ましい実施態様は、従属請求項に記載されている。

【 0 0 0 8 】

新規の成形用組成物は、成分 A) としてポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマーを 2 0 ～ 9 9 質量 % 、好ましくは 3 0 ～ 9 8 質量 % 、殊に 5 0 ～ 9 8 質量 % 含有する。

【 0 0 0 9 】

このようなポリマーは、当業者に公知であり、かつ刊行物に記載されている。

【 0 0 1 0 】

一般に、前記ポリマーは、ポリマーの主鎖中に繰返し単位 $-CH_2O-$ を少なくとも 5 0 モル % 有している。

【 0 0 1 1 】

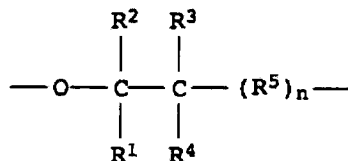
ホモポリマーは、一般にホルムアルデヒドまたはトリオキサンを、好ましくは適当な触媒の存在下に重合させることによって得られる。

【 0 0 1 2 】

本発明の目的のために、ポリオキシメチレンコポリマーは、成分 A 、殊に繰返し単位 $-CH_2O-$ と共に、繰返し単位

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】

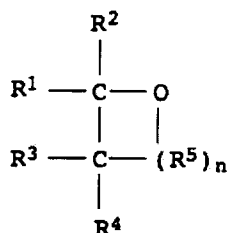


5 0 モル % まで、好ましくは 0 . 1 ～ 2 0 モル % 、殊に 0 . 3 ～ 1 0 モル % 、特に好ましくは 2 ～ 6 モル % を有する成分として好ましく、この場合、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に水素、 $C_1 \sim C_4$ - アルキルまたは 1 ～ 4 個の炭素原子を有するハロゲン置換されたアルキルであり、 R^5 は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ または $C_1 \sim$

C₄-アルキル置換されたメチレンもしくはC₁~C₄-ハロゲン化アルキル置換されたメチレンであるか、或いは相応するオキシメチレン基であり、nは、0~3の範囲内にある。これらの基は、有利に開環環式エーテルによってコポリマー中に導入されていてよい。好ましい環式エーテルは、式

【0014】

【化2】



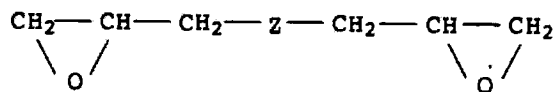
〔式中、R¹~R⁴およびnは、上記の定義と同様である〕で示されるものである。例としては、酸化エチレン、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソランおよび1,3-ジオキセパンを環式エーテルとして挙げることができ、ならびにコモノマーとして直鎖状オリゴホルマールまたはポリホルマール、例えばポリジオキソランまたはポリジオキセパンを挙げるができる。

【0015】

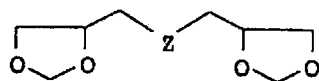
他の適当な成分A)は、例えばトリオキサンおよび上記の環式エーテルの1つを第3のモノマー、好ましくは式

【0016】

【化3】



及び/又は



〔式中、Zは、化学結合、-O-または-R O-（但し、Rは、C₁～C₈-アルキレンまたはC₂～C₈-シクロアルキレンである）である〕で示される二官能価化合物と反応させることによって得られるオキシメチレンターポリマーである。

【0017】

この型の好ましいモノマーは、エチレンジグリシド、ジグリシジルエーテルおよびモル比2：1のグリシジルとホルムアルデヒド、ジオキサンまたはトリオキサンとから形成されたジエーテルならびにグリシジル化合物2モルと2～8個の炭素原子を有する脂肪族ジオール1モルとから形成されたジエーテル、例えばエチレンジグリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，3-シクロブタンジオール、1，2-プロパンジオールおよび1，4-シクロヘキサジオールのジグリシジルエーテルであり、幾つかの例を挙げただけにすぎない。

【0018】

上記のホモポリマーおよびコポリマーを製造するための方法は、当業者に公知であり、刊行物に記載されており、したがってここでは、さらなる詳細は不必要である。

【0019】

好ましいポリオキシメチレンコポリマーは、少なくとも150℃の融点および5000～200000、好ましくは7000～150000の範囲内の分子量（重量平均）M_wを有する。

【0020】

特に好ましくは、鎖末端にC-C結合を有する末端基安定化されたポリオキシメチレンポリマーが記載される。

【0021】

新規の成形用組成物は、成分B）としてC）とは異なる核剤0.0001～1.0質量％、好ましくは0.001～0.8質量％、殊に0.01～0.3質量％を含有する。

【0022】

可能な核剤は、全ての公知化合物、例えばメラミンシアヌレート、硼素化合物

、例えば硼素ニトリド、シリカ、顔料、例えばヘリオゲンブルー（Heliogen Blue（登録商標））（銅フタロシアニン顔料；BASF Aktiengesellschaft社の登録商標）または分枝鎖状ポリオキシメチレンであり、この場合これらは、前記の少量で核作用を有する。

【 0 0 2 3 】

タルクは、使用される特殊な核剤であり、式 $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ または $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ で示される水和珪酸マグネシウムである。これら三層のフィロ珪酸塩は、三斜晶構造、単斜晶構造または斜方晶構造を有し、層状の外観を有する。存在していてよい他の痕跡元素は、Mn、Ti、Cr、Ni、NaおよびKであり、OH基は、或る程度フルオリドによって代替されていてよい。

【 0 0 2 4 】

特に好ましくは、粒径が $20 \mu m$ 未満であるタルク 100% を使用することができる。粒径分布は、通常、沈降分析によって測定され、好ましくは、

$20 \mu m$ 未満	100 質量%
$10 \mu m$ 未満	99 質量%
$5 \mu m$ 未満	85 質量%
$3 \mu m$ 未満	60 質量%
$2 \mu m$ 未満	43 質量%

かかる製品は、マイクロタルク（Micro-Talc）I.T. エキストラ（extra）（Norwegian Talc Minerals社）として商業的に入手可能である。

【 0 0 2 5 】

新規の成形用組成物は、成分C）としてメラミン-ホルムアルデヒド縮合体 $0.001 \sim 5$ 質量%、好ましくは $0.01 \sim 3$ 質量%、殊に $0.05 \sim 1$ 質量% を含有する。これは、好ましくは微細に分布された形の沈殿縮合体であり、これは、架橋されかつ水不溶性である。ホルムアルデヒド対メラミンのモル比は、好ましくは $1.2 : 1 \sim 10 : 1$ 、殊に $1.2 : 1 \sim 2 : 1$ である。ドイツ特許出願公開第 2540207 号公報には、かかる縮合体の構造およびこの縮合体の製造法が記載されている。

【 0 0 2 6 】

新規の成形用組成物は、成分 D) として他の添加剤 0 ～ 7 0 質量 % 、好ましくは 0 ～ 5 0 質量 % 、殊に 0 ～ 4 0 質量 % を含有することができる。

【 0 0 2 7 】

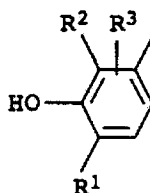
適当な立体障害フェノール D 1) は、原理的にフェノール環上に少なくとも 1 個の粗大基を有するフェノール構造をもつ任意の化合物である。

【 0 0 2 8 】

好ましい化合物の例は、式

【 0 0 2 9 】

【化 4】



〔式中、

R^1 および R^2 は、アルキル、置換アルキルまたは置換トリアゾール基であり、この場合 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、 R^3 は、アルキル、置換アルキル、アルコキシまたは置換アミノである〕で示されるものである。

【 0 0 3 0 】

上記型の酸化防止剤は、例えばドイツ特許出願公開第 2 7 0 2 6 6 1 号公報（米国特許第 4 3 6 0 6 1 7 号明細書）に記載されている。

【 0 0 3 1 】

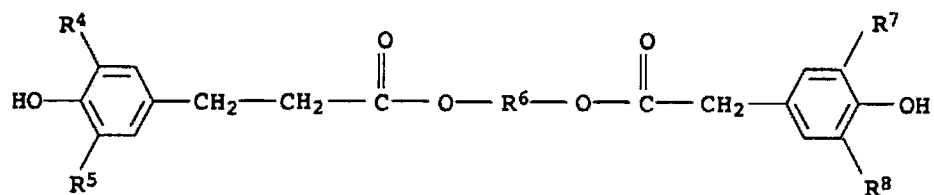
好ましい立体障害フェノールの別の群は、置換ベンゼンカルボン酸、殊に置換ベンゼンプロピオン酸から誘導されたものである。

【 0 0 3 2 】

この種類からの特に好ましい化合物は、式

【 0 0 3 3 】

【化 5】



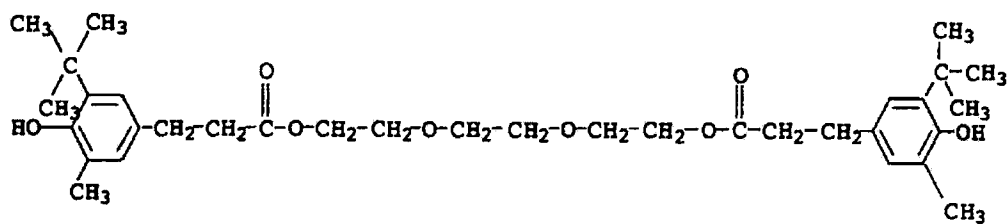
〔式中、 R^4 、 R^5 、 R^7 および R^8 は、互いに独立にそれぞれ $C_1 \sim C_8$ -アルキルであり、これらはそれら自体置換されていてよく（およびこれらの中の1つは、粗大基である）、 R^6 は、1～10個の炭素原子を有する二価脂肪族基であり、この基は、主鎖中にC-O結合を有してよい〕で示されるものである。

【0034】

この形[sic]の好ましい化合物は、

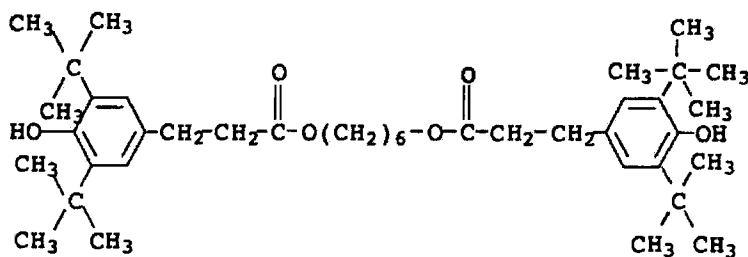
【0035】

【化6】



(Ciba-Geigy社からの Irganox® 245)

【化7】



(Ciba-Geigy社からの Irganox® 259)

である。

【0036】

立体障害フェノールの他の例は、次の通りである：

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジストラリール(distraryl) 3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2. 2. 2]-オクト-4-イルメチル、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル-3, 5-ジステアリールチオトリアジールアミン、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-第三ブチルフェノール)、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルジメチルアミンおよびN, N'-ヘキサメチレンビス-3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド。

【0037】

特に効果的であることが証明され、したがって有利に使用されるものは、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェニル)、1, 6-ヘキサンジオールビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox(登録商標) 259)、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]および上記のCiba Geigy社のIrganox(登録商標) 245であり、この場合このIrganox(登録商標) 245が特に好適である。

【0038】

酸化防止剤(D1)は、個別にかまたは混合物として、成形用組成物A)〜D)の全質量に対して2質量%まで、好ましくは0.1〜1.0質量%の量で使

用されてよい。

【0039】

幾つかの場合、殊に長時間に亘る拡散光中での貯蔵の際の色彩堅牢度の評価において特に有利であることが証明された立体障害フェノールは、フェノール性ヒドロキシ基に対してオルト位に1個以下の立体障害を受けた基を有するものである。

【0040】

成分D2)として使用されてよいポリアミドは、自体公知である。例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第11巻, John Wiley & Sons, Inc., 1988, 第315~489頁に記載されたような半結晶性樹脂または無定形樹脂が使用される。ポリアミドの融点は、好ましくは225℃未満、特に好ましくは215℃未満である。

【0041】

前記ポリアミドの例は、ポリヘキサメチレンアゼラミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリヘキサメチレンドデカンジアミド、ポリ-11-アミノウンデカミドおよびビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンドデカンジアミド、またはラクタムの開環によって得られた生成物、例えばまたはポリラウロラクタムである。他の適当なポリアミドは、酸成分としてのテレフタル酸またはイソフタル酸および/またはジアミン成分としてのトリメチルヘキサメチレンジアミンまたはビス(p-アミノシクロヘキシル)プロパンを基礎とするもの、ならびに2つ以上の前記ポリマーまたはこのポリマーの成分を共重合することによって得られた、ポリアミドを基礎とする樹脂である。

【0042】

挙げることができる特に好適なポリアミドは、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、p, p'-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよびアジピン酸を基礎とするコポリアミドである。この例は、BASF Aktiengesellschaft社によってUltranid(登録商標)1Cの商品名で販売されている製品である。

【0043】

他の適当なポリアミドは、Du Pont社によってElvamide(登録商標)の商品名

で販売されている。

【0044】

これらのポリアミドの製造は、上記の刊行物に同様に記載されている。末端アミノ基対末端酸基の比は、出発化合物のモル比を変えることによって制御されることができる。

【0045】

新規の成形用組成物中のポリアミドの割合は、2質量%まで、好ましくは0.005～1.99質量%、特に好ましくは0.1～1.5質量%である。

【0046】

使用されるポリアミドの分散性は、幾つかの場合に2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)およびエピクロロヒドリンから形成された重縮合生成物の付随的な使用によって改善されることができる。

【0047】

エピクロロヒドリンおよびビスフェノールAから形成されたかかる縮合生成物は、商業的に入手可能である。また、この縮合生成物の製造法は、当業者に公知である。この重縮合体の商標は、Phenoxy(登録商標)(Union Carbide Corporationから)およびEpikote(登録商標)(Shellから)である。重縮合体の分子量は、広い範囲内で変動しうる。商業的に入手可能な銘柄は、原理的に全て適当である。

【0048】

B)およびC)とは異なりかつ50質量%まで、好ましくは40質量%までの量で存在する強化充填剤の例は、チタン酸カリウムホイスカー、炭素繊維および好ましくはガラス繊維である。ガラス繊維は、例えば直径5～200 μm 、好ましくは8～50 μm を有する、アルカリ量の少ないEガラスから形成されたガラス織物、ガラスマット、ガラス不織布および／またはガラスフィラメントロービングまたはチョップトガラスフィラメントの形で使用されることができる。繊維状充填剤は、配合後に、好ましくは0.05～1 μm 、殊に0.1～0.5 μm の平均長さを有する。

【0049】

他の適当な充填剤の例は、炭酸カルシウムおよびガラス玉ならびにこれら充填剤の混合物である。

【0050】

挙げることのできる他の添加剤は、50質量%まで、好ましくは0～40質量%の量の耐衝撃性改良ポリマー（以下、エラストマーポリマーまたはエラストマーとも呼称する）である。

【0051】

かかるエラストマーの好ましい型は、エチレンプロピレン（EPM）ゴムおよびエチレンプロピレンジエン（EPDM）ゴムである。

【0052】

EPMゴムは、一般に残留二重結合を殆んど有さず、これに反して、EPDMゴムは、炭素原子100個当たり1～20個の二重結合を有する。

【0053】

EPDMゴムのためのジエンモノマーの挙げることのできる例は、共役ジエン、例えばイソプレンおよびブタジエン、5～25個の炭素原子を有する非共役ジエン、例えば1，4-ペンタジエン、1，4-ヘキサジエン、1，5-ヘキサジエン、2，5-ジメチル-1，5-ヘキサジエンおよび1，4-オクタジエン、環式ジエン、例えばシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンおよびジシクロペンタジエンならびにアルケニルノルボルネン、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネンおよび2-イソプロペニル-5-ノルボルネン、ならびにトリシクロジエン、例えば3-メチルトリシクロ（5，2，1，0，2，6）-3，8-デカジエンまたはこれらの混合物である。好ましくは、1，5-ヘキサジエン-5-エチリデンノルボルネンおよびジシクロペンタジエンが記載される。EPDMゴムのジエン含量は、ゴムの全質量に対して好ましくは0.5～50質量%、殊に1～8質量%である。

【0054】

また、EPDMゴムは、他のモノマー、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、他の（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミドでグラフトされて

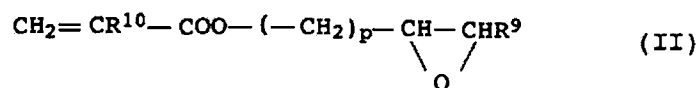
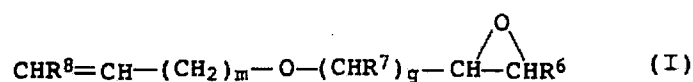
いてよい。

【0055】

エチレンと（メタ）アクリレートとのコポリマーは、別の種類の好ましいゴムである。ゴムは、エポキシ基含有モノマーを含有してよい。このエポキシ基含有モノマーは、好ましくはエポキシ基を有しかつ式 I または II

【0056】

【化8】



〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は、水素または1～6個の炭素原子を有するアルキルであり、 m は、0～20の整数であり、 g は、0～10の整数であり、 p は、0～5の整数である〕を有するモノマーをモノマー混合物に添加することによってゴム中に配合される。

【0057】

$\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、好ましくは水素であり、この場合 m は、0または1であり、 g は、1である。相応する化合物は、アリルグリシジルエーテルおよびビニルグリシジルエーテルである。

【0058】

式 II の好ましい化合物は、双方ともエポキシ基を有するアクリレートおよび／またはメタクリレート、例えばグリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートである。

【0059】

コポリマーは、有利にエチレン50～98質量%およびエポキシ基含有モノマー0～20質量%から構成されており、この場合残留する量は、（メタ）アクリレートである。

【0060】

特に好ましくは、

エチレン50～98質量%、殊に55～95質量%、殊にグリシジルアクリレート0.3～20質量%および／または
グリシジルメタクリレート0～40質量%、殊に0.1～20質量%および
n-ブチルアクリレートおよび／または2-エチルヘキシルアクリレート1～50質量%、殊に10～40質量%
から形成されたコポリマーが記載される。

【0061】

他の好ましい(メタ)アクリレートは、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソブチルエステルおよび第三ブチルエステルである。

【0062】

前記のエステルと共に、ビニルエステルおよびビニルエーテルをモノマーとして使用することもできる。

【0063】

上記のエチレンコポリマーは、自体公知の方法、好ましくはランダム共重合によって高い圧力下および高められた温度で製造されることができる。適当な方法は、十分に公知である。

【0064】

他の好ましいエラストマーは、エマルジョンポリマーであり、その製造は、例えばブラックリー(Blackley)によって専攻論文"Emulsion Polymerization"に記載されている。使用されてよい乳化剤および触媒は、自体公知である。

【0065】

原理的に均質に構成されたエラストマーを使用することができるか、或いは外殻構造を有するものを使用することができる。外殻型の構造は、個々のモノマーの添加順序によって決定される。また、この添加順序は、ポリマーの形態にも影響を及ぼす。

【0066】

本明細書中で単にエラストマーのゴム部分の製造のための例として挙げることのできるモノマーは、アクリレート、例えばn-ブチルアクリレートおよび2-

エチルヘキシルアクリレート、相応するメタクリレート、ブタジエンおよびイソブレンならびにこれらの混合物である。このモノマーは、他のモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテルおよび他のアクリレートまたはメタクリレート、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびプロピルアクリレートと共重合されてよい。

【0067】

エラストマーの軟質相またはゴム相（0℃未満のガラス転移温度を有する）は、心材であっても、外殻であっても、中間殻（構造上、2つを上廻る殻を有するエラストマーの場合）であってもよい。1つを上廻る殻を有するエラストマーの場合には、1つを上廻る殻がゴム相を構成することができる。

【0068】

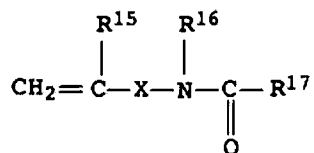
ゴム相と共に1つ以上の硬質成分（20℃を上廻るガラス転移温度を有する）がエラストマーの構造内に含まれている場合には、この硬質成分は、一般に原理的にモノマーとして、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンまたはアクリレートもしくはメタクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルメタクリレートを重合させることによって製造される。この場合には、これらの成分と共に、少量の割合の他のコモノマーが使用されてよい。

【0069】

幾つかの場合には、表面に反応性基を有するエマルジョンポリマーを使用することは、有利であることが証明された。かかる基の例は、エポキシド基、アミノ基およびアミド基ならびに式

【0070】

【化9】



〔式中、

R^{15} は、水素または $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、

R^{16} は、水素、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルまたはアリール、殊にフェニルであり、

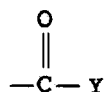
R^{17} は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ -アリールまたは $-OR^{18}$ であり、

R^{18} は、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{12}$ -アリールであり、これらは、必要に応じて、 O -含有基または N -含有基で置換されていてよく、

X は、化学結合、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレンもしくは $C_6 \sim C_{12}$ -アリーレンまたは

【 0 0 7 1 】

【 化 1 0 】



である〕で示されるモノマーを付随的に使用することによって導入されてよい官能基である。

【 0 0 7 2 】

欧州特許出願公開第208187号明細書に記載のグラフトモノマーも表面での反応性基の導入に適當である。

【 0 0 7 3 】

挙げることができる他の例は、アクリルアミド、メタクリルアミドおよび置換(メタ)アクリレート、例えば N -第三ブチルアミノエチルメタクリレート、 N ， N -ジメチルアミノエチルアクリレート、 N ， N -ジメチルアミノメチルアクリレートおよび N ， N -ジエチルアミノエチルアクリレートである。

【 0 0 7 4 】

ゴム相の粒子は、架橋されていてもよい。架橋モノマーの例は、1，3-ブタジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートおよびジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレートならびに欧州特許出願公開第50265号明細書に記載の化合物である。

【0075】

また、グラフト結合ポリマー、即ち重合において異なる速度で反応する2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーを使用することもできる。好ましくは、少なくとも1個の反応性基は、他のモノマーとほぼ同じ速度で重合するが、他面、他の反応性基（または反応性基）は、例えば著しく緩徐に重合するような化合物の使用が記載される。異なる重合速度は、ゴム中で一定の割合の不飽和二重結合を生じる。更に、別の相がこの型のゴム上でグラフトされる場合には、ゴム中に存在する二重結合は、少なくとも或る程度グラフトモノマーと反応し、化学結合を形成させ、即ちグラフトされた相は、化学結合を介して少なくとも或る程度グラフト基材に結合されていた。

【0076】

かかるグラフト結合モノマーの例は、アリル基含有モノマー、殊にエチレン性不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレートおよびジアリルイタコネート、ならびに前記カルボン酸の相応するモノアリル化合物である。これらのモノマーと共に、多種多様の他の適当なグラフト結合モノマーが存在する。更に、詳細に関して云えば、本明細書中では米国特許第4148846号明細書の記載を参照することができる。

【0077】

成分D)中での前記架橋モノマーの割合は、一般にD)に対して5質量%まで、好ましくは3質量%以下である。

【0078】

幾つかの好ましいエマルジョンポリマーは、以下に挙げられる。本明細書中で述べた第1のグラフトポリマーは、1つの心材および少なくとも1つの外殻を有し、この場合には、次の構造の通りである：

【0079】

【表1】

心材のためのモノマー	外殻のためのモノマー
必要に応じて架橋モノマーと一緒に 1,3-ブタジエン、イソプレン、n- ブチルアクリレート、エチルヘキシル アクリレートまたはこれらの混合 物	必要に応じて本明細書中に記載された 反応性基を有するスチレン、アクリロ ニトリル、(メタ)アクリレート

【0080】

構造体中に1個を上廻る外殻を有するグラフトポリマーの代わりに、均質エラストマー、即ち1,3-ブタジエン、イソプレンおよびn-ブチルアクリレートまたはこれらのコポリマーから形成された単独の外殻を有するものを使用することも可能である。この生成物も架橋モノマーまたは反応性基を有するモノマーを付随的に使用することによって製造されてよい。

【0081】

記載されたエラストマーD)は、他の常用の方法、例えば懸濁重合によって製造されてもよい。

【0082】

挙げることができる他の適当なエラストマーは、例えば欧州特許出願公開第115846号公報の記載と同様に熱可塑性ポリウレタンである。

【0083】

勿論、上記型のゴムの混合物を使用することも可能である。

【0084】

新規の成形用組成物は、他の常用の添加剤および加工助剤を含有していてもよい。この場合には、例としてホルムアルデヒドを掃去する添加剤、可塑剤、カップリング剤および顔料を挙げることができる。かかる添加剤の割合は、一般に0.001～5質量%の範囲内にある。

【0085】

新規の熱可塑性成形用組成物は、成分を自体公知の方法で混合することによって製造され、したがってこの場合には、詳細な記載は、不必要である。押出機中で成分を混合することは、有利である。

【0086】

新規の熱可塑性成形用組成物は、釣合のとれた特性プロフィールおよび結晶化の良好な速度を有し、したがって高速で加工されてよく、例えば射出成形によって成形品を生じる。従って、このような成形品は、殊に金網、足車、滑りレールまたは歯車のような成形品としての適用に好適である。

【0087】

実施例

次の成分を使用した：

成分A)

ポリオキシメチレンコポリマーをトリオキサン97.3質量%およびブタンジオールホルマル2.7質量%から形成した。また、この材料は、変換されていないトリオキサン約3質量%および熱的に不安定な画分5質量%を含有していた。熱的に不安定な画分の分解後、コポリマーは、7.5 ml / 10分のMFRを有していた(ISO 1133/Bにより、190℃、2.16 kg)。

成分B)

タルク (Mikro-Talc I.T. Extra)

粒径 %

20 μ m 未満 100

10 μ m 未満 99

5 μ m 未満 85

3 μ m 未満 60

2 μ m 未満 43

を沈降分析によって測定した。

成分C)

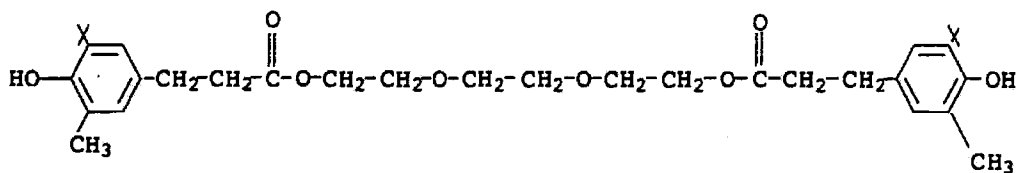
ドイツ特許出願公開第2540207号公報の実施例1の記載によるメラミン-ホルムアルデヒド縮合体(MFC)。

成分D1)

Ciba-Geigy社からのIrganox (登録商標)：

【0088】

【化11】



【 0 0 8 9 】

成分 D 2)

米国特許第 3 9 6 0 9 8 4 号明細書（ジキャップされた（dicapped）P A）の実施例 5-4 の記載と同様の方法によってカプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸およびプロピオン酸（分子量調整剤として）から得られた、約 3 0 0 0 の分子量を有するポリアミドオリゴマー。

【 0 0 9 0 】

成形用組成物を製造するために、成分 A) を成分 B) ～ D) の表に記載された量と乾式混合装置中で 2 3 ℃で混合した。生じた混合物を脱蔵装置を備えた二軸押出機（Werner & Pfleiderer 社の ZSK 28）中に装入し、1 9 0 ～ 2 3 0 ℃で均質化し、脱蔵し、均質化された混合物をダイを通して押出し、かつ造粒した。

【 0 0 9 1 】

等温結晶化時間の測定：

材料の結晶化性能を D S C（示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry））を用いて測定した。このために、顆粒約 5 m g を 2 0 K / 分で 1 8 0 ℃に加熱し、その後に試料を溶融した。引続き、この試料を 1 4 8 ℃に冷却し、この温度で結晶化最大になる時間を測定した。

【 0 0 9 2 】

測定結果および成形用組成物の組成は、表中に記載されている。

【 0 0 9 3 】

【表 2】

表

組成 (質量%)					等温結晶化時間 [分]
1* 99.41 A	0.2 B	-	0.35 D1	0.04 D2	0.42
2* 99.41 A	-	0.2 C	0.35 D1	0.04 D2	0.8
3 99.21 A	0.2 B	0.2 C	0.35 D1	0.04 D2	0.25

* 比較のため

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 99/01291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 CO8L59/02 CO8K3/34 //(CO8L59/02,59:02,61:28)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 CO8L CO8K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 20 37 823 A (HOECHST AG) 3 February 1972 see page 7, line 16 - line 21 see table 2 see claim 1	1-8
Y	DE 23 48 808 A (HOECHST AG) 10 April 1975 see page 10, line 20 - line 23 see claim 1	1-8
A	DE 25 40 207 B (DEGUSSA) 18 November 1976 cited in the application see column 7, line 44 see column 1, line 67 - column 2, line 4 see claim 1	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 1999

Date of mailing of the international search report

05/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, TX. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/01291

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2037823	A	03-02-1972	NONE	
DE 2348808	A	10-04-1975	BE 820533 A CA 1046687 A FR 2245721 A GB 1461867 A JP 50061447 A JP 58025695 B NL 7412530 A US 3940365 A	01-04-1975 16-01-1979 25-04-1975 19-01-1977 27-05-1975 28-05-1983 02-04-1975 24-02-1976
DE 2540207	B	18-11-1976	AT 349760 B AT 669376 A AU 496976 B AU 1727776 A BE 845965 A BR 7605547 A CA 1078537 A CH 602851 A CS 197279 B DD 126528 A DK 401276 A, B, FR 2323739 A GB 1513518 A HK 13679 A JP 1058972 C JP 52033943 A JP 55050502 B NL 7606453 A, B, SE 430698 B SE 7609981 A US 4139575 A US 4230606 A ZA 7605455 A	25-04-1979 15-09-1978 16-11-1978 09-03-1978 08-03-1977 09-08-1977 27-05-1980 15-08-1978 30-04-1980 20-07-1977 11-03-1977 08-04-1977 07-06-1978 23-03-1979 25-08-1981 15-03-1977 18-12-1980 14-03-1977 05-12-1983 11-03-1977 13-02-1979 28-10-1980 31-08-1977

フロントページの続き

(72)発明者 プラヒェタ、クリストフ
ドイツ、D-67117、リムブルガーホーフ
ダンツィガー、シュトラッセ、1

Fターム(参考) 4J002 BB034 BB074 BB154 BB204
BG074 BG134 BN054 CB001
CC182 CH021 CH031 CH051
CH083 CL013 CL033 DJ026
DJ046 DK006 EF097 EJ017
EJ027 EJ037 EJ067 ER006
EU177 EU186 EV347 EW087
EW177 FD010 FD077 FD200
FD202 FD204 FD206 GK00



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 59/02, C08K 3/34 // (C08L 59/02, 59:02, 61:28)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46331 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01291 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1999 (27.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 10 659.9 12. März 1998 (12.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBERLE, Wolfgang [DE/DE]; Magdeburger Strasse 104, D-67071 Ludwigshafen (DE). RIEGER, Peter [DE/DE]; Krautheimer Strasse 80, D-68259 Mannheim (DE). PLACHETTA, Christoph [DE/DE]; Danziger Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: NUCLEATED POLYOXYMETHYLENE MOLDING MATERIALS (54) Bezeichnung: NUKLEIERTE POLYOXYMETHYLENFORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention relates to thermoplastic molding materials containing A) 20 to 99.9 wt.% of a polyoxymethylene homopolymerizate or copolmerizate; B) 0.0001 to 1.0 wt.% of a nucleating agent which is different from C); C) 0.001 to 5 wt.% of a melamine formaldehyde condensate; D) 0 to 70 wt.% of additional additives, whereby the sums of the weight percentages of the components A) to D) always total 100 %.</p> (57) Zusammenfassung <p>Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 20 bis 99,9 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisats, B) 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, welches verschieden von C) ist, C) 0,001 bis 5 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates, D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) jeweils 100 % ergeben.</p>		